

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/015107

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-347218
[ST. 10/C]: [JP2003-347218]

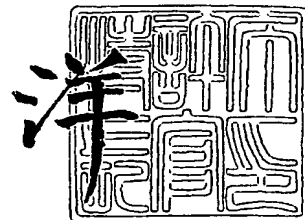
出 願 人
Applicant(s): 大日本印刷株式会社
富士写真フイルム株式会社



2005年 2月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 DIM00248
【提出日】 平成15年10月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 岩田 行光
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 中村 典永
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 松永 直裕
【特許出願人】
 【識別番号】 000002897
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099139
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 光来出 良彦
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012209
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9107599

【書類名】特許請求の範囲

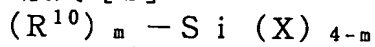
【請求項 1】

トリアセチルセルロースフィルム上に、アクリル系樹脂からなる透光性樹脂、プラスチック製透光性微粒子、並びに少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位および少なくとも 1 種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤を含む防眩層を積層した防眩フィルムであって、該防眩層より屈折率の低い低屈折率層を防眩層上に積層した反射防止フィルムを構成するために供されるものであることを特徴とする防眩フィルム。

【請求項 2】

防眩層に、下記一般式〔1〕で表されるオルガノシラン化合物および/または、該オルガノシラン化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の防眩フィルム。

一般式〔1〕



（式中 R^{10} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。X は水酸基または加水分解可能な基を表す。m は 1～3 の整数を表す。）

【請求項 3】

プラスチック製透光性微粒子を 2 種類以上含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の防眩フィルム。

【請求項 4】

前記トリアセチルセルロースフィルムと前記防眩層との間に、少なくとも電離放射線硬化型樹脂と導電材料とを含む帯電防止層が形成され、且つ該帯電防止層と防眩フィルムの最表面との導通を確保する通電粒子を防眩層中に含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の防眩フィルム。

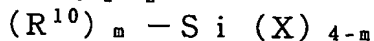
【請求項 5】

トリアセチルセルロースフィルム上に、アクリル系樹脂からなる透光性樹脂、プラスチック製透光性微粒子、並びに少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位および少なくとも 1 種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤を含む防眩層と、該防眩層より屈折率の低い低屈折率層とをこの順に積層した反射防止フィルム。

【請求項 6】

前記防眩層、前記低屈折率層及び/又は前記帯電防止層に、下記一般式〔1〕で表されるオルガノシラン化合物および/または、該オルガノシラン化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することを特徴とする請求項 5 に記載の反射防止フィルム。

一般式〔1〕



（式中 R^{10} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。X は水酸基または加水分解可能な基を表す。m は 1～3 の整数を表す。）

【請求項 7】

プラスチック製透光性微粒子を 2 種類以上含むことを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 8】

前記トリアセチルセルロースフィルムと前記防眩層との間に、少なくとも電離放射線硬化型樹脂と導電材料とを含む帯電防止層が形成され、且つ該帯電防止層と反射防止フィルムの最表面との導通を確保する通電粒子を防眩層中に含むことを特徴とする、請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 9】

偏光素子と、該偏光素子の表面に、前記トリアセチルセルロースフィルムにおける前記防眩層と反対側の面を向けて積層された請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に反射防止フィル

ムと、を有してなる偏光板。

【請求項 1 0】

透光性表示体と、前記透光性表示体を背面から照射する光源装置とを有し、前記透光性表示体の表面に請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の防眩フィルム、請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム、または請求項 9 に記載の偏光板が積層されていることを特徴とする画像表示装置。

【書類名】明細書**【発明の名称】防眩フィルム、反射防止フィルム、偏光板及び画像表示装置****【技術分野】****【0001】**

本発明は、防眩フィルム、反射防止フィルム、該反射防止フィルムを用いた偏光板、及び画像表示装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や液晶表示装置（LCD）のようなディスプレイ装置において、外光の反射や像の映り込みによるコントラストの低下、視認性の低下を防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するようにディスプレイの最表面に配置される。

【0003】

このような反射防止フィルムは、一般的には支持体上に適切な膜厚で、支持体より屈折率の低い屈折率層を形成することにより作製できる。

【0004】

近年、ディスプレイ市場の拡大、ディスプレイの大型化の流れに伴い、反射防止フィルムに対しては、a) 大面積化かつ均一性状、b) 低価格化、c) 耐擦傷性の向上、が特に求められている。a) で言う均一性状とは、ディスプレイにおける全表示部内で均一な外観面状であること、反射率に代表される反射防止フィルム性能のバラツキが無いことである。

【0005】

b) の低価格化に対しては、反射防止フィルムを構成する材料費の低価格化はもちろんのこと、反射防止フィルムの生産性を向上させることが極めて重要なポイントである。生産性向上のためには、外観面状や諸性能の均一性を損なうことなく（製品得率を損なうことなく）、高速塗布生産を実現可能にする技術の開発が必須であった。反射防止フィルムを生産する方法において、蒸着やスパッタリングに代表されるドライ製膜に比べ、塗布によるウェット製膜は、基本的に低コスト生産のポテンシャルを有するが、高速塗布化すると、同伴風や乾燥風による流動ムラ、乾燥ムラ、あるいは塗布スジなどが起こりやすく、結果として膜厚ムラが生じやすくなり、反射防止フィルムで要求される均一性を維持、向上させることは大変難しく、大きな課題となっていた。

【0006】

また、c) の耐擦傷性に対しては、ディスプレイ市場の拡大により、従来にはあまりなかった粗雑な取り扱いを受ける機会が多くなると予想され、ディスプレイの最表面に用いられる反射防止フィルムの耐擦傷性の向上は極めて重要な課題になってきている。

【0007】

前述の塗布高速化に伴う膜厚ムラを改善するためには、塗膜のレベリング性を向上させることが有効であることが知られている。レベリング性を向上させる一つ的手段として、塗布液中に界面活性剤（レベリング剤）を添加する方法が提案されている。塗布液に界面活性剤を添加すると表面張力が低下して被塗布物への濡れを改良し、塗膜形成過程での表面張力変化を小さく、または低下させて、液の流動、対流を防止して膜の均一性を改良するという機構に基づいている（コーティング用添加剤の最新技術、桐生春雄監修、シーエムシー、2001年）。

【0008】

特許文献1に、炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を有するフッ素系ポリマー型レベリング剤を用いて、優れたレベリング性を実現できた例が開示されている。しかしながら、このようなフッ素系レベリング剤を用いて塗布を行うと、そのレベリング効果により、均一な外観面状が得やすくなるものの、乾燥後に出来る塗膜の表面自由エネルギーが小さくなるため、その塗面上に、反射防止フィルムに不可欠な低屈折率層を積層すると、界

面での密着が弱くなり、結果として、外力による破壊が起こりやすくなり、耐擦傷性が弱い反射防止フィルムしか生産できないという問題があった。

【0009】

また、特許文献2には、高屈折率層を形成する塗布液中にシリコン系のレベリング剤を添加して高屈折率層を形成し、さらに低屈折率層を形成することにより、高屈折率層と低屈折率層との間にレベリング剤層を形成する技術が開示されているが、耐擦傷性の改良については言及されていない。特許文献2は、高屈折率のシリコン系のレベリング剤を用いることにより高屈折率層との屈折率のギャップを小さくし、従来のシリコン系で生じていた反射率の上昇を緩和させる効果を狙ったものであり、本発明の趣旨とは異なる。更に、シリコン系レベリング剤を防眩層に添加し、反射防止フィルムに不可欠な低屈折率層を積層する場合には、上記と同様に、レベリング効果により均一な外観面状が得やすくなるものの、防眩層と低屈折率層との界面密着が弱くなり耐擦傷性が著しく落ちたり、低屈折率層が防眩層の凹凸部分でうまく塗布できずに、ハジキが発生したりするなどの問題があった。

【特許文献1】特開2002-249706号公報

【特許文献2】特開2003-53878号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、十分な耐擦傷性を持ちながら、大面積化かつ均一性状、低価格化の市場要求に対応できる、高速塗布適性のある防眩フィルム、およびこれを用いた反射防止フィルムを提供することにある。更には、該防眩フィルムまたは反射防止フィルムを用いた偏光板やディスプレイ装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

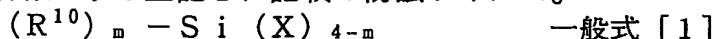
本発明者等の鋭意検討の結果、本発明は下記構成の防眩フィルム、反射防止フィルム、偏光板、及び、画像表示装置とすることにより、上記目的が達成される。

【0012】

1. トリアセチルセルロースフィルム上に、アクリル系樹脂からなる透光性樹脂、プラスチック製透光性微粒子、並びに少なくとも1種の炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸系の繰り返し単位および少なくとも1種のボルナン環を有する(メタ)アクリル酸系の繰り返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤を含む防眩層を積層した防眩フィルムであって、該防眩層より屈折率の低い低屈折率層を防眩層上に積層した反射防止フィルムを構成するために供されるものであることを特徴とする防眩フィルム。

【0013】

2. 前記防眩層に、下記一般式[1]で表されるオルガノシラン化合物および/または、該オルガノシラン化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することを特徴とする上記1に記載の防眩フィルム。



(式中 R^{10} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Xは水酸基または加水分解可能な基を表す。mは1～3の整数を表す。)

【0014】

3. プラスチック製透光性微粒子を2種類以上含むことを特徴とする、上記1または2記載の防眩フィルム。

【0015】

4. 前記レベリング剤のポリスチレン換算分子量が1,500～15,000以下であることを特徴とする上記1～3に記載の防眩フィルム。

【0016】

5. 前記レベリング剤の含有量が前記透光性樹脂の固形分質量に対し、0.05質量%

以上 0. 5 質量%以下であることを特徴とする上記 1 ~ 4 に記載の防眩フィルム。

【0 0 1 7】

6. 前記一般式 [1] における R^{10} が架橋性反応基を有するアルキル基またはアリール基であることを特徴とする上記 2 ~ 5 に記載の防眩フィルム。

【0 0 1 8】

7. 前記一般式 [1] 中の R^{10} が、エポキシ基又は (メタ) アクリロイル基を有する、アルキル基であることを特徴とする上記 2 ~ 6 に記載の防眩フィルム。

【0 0 1 9】

8. 前記プラスチック製透光性微粒子と前記透光性樹脂との屈折率の差が 0. 0 3 以上、0. 2 0 以下であることを特徴とする上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の防眩フィルム。

【0 0 2 0】

9. 前記プラスチック製透光性微粒子の粒径が 0. 5 μm 以上、1 0 μm 以下であり、且つ、前記プラスチック製透光性微粒子の含有量が前記防眩層の固形分質量に対して 5 質量%以上、4 0 質量%以下であることを特徴とする上記 1 ~ 8 のいずれかに記載の防眩フィルム。

【0 0 2 1】

1 0. 前記 2 種類以上のプラスチック製透光性微粒子の屈折率差が 0. 0 3 以上 0. 1 0 以下であることを特徴とする上記 3 ~ 9 のいずれかに記載の防眩フィルム。

【0 0 2 2】

1 1. 前記 2 種類以上のプラスチック製透光性微粒子の、少なくとも 1 種の屈折率が 1. 5 3 以上、1. 5 7 以下であり、他の少なくとも 1 種の屈折率が 1. 5 8 以上、1. 6 2 以下であることを特徴とする上記 3 ~ 1 0 のいずれかに記載の防眩フィルム。

【0 0 2 3】

1 2. 前記トリアセチルセルロースフィルムと前記防眩層との間に、少なくとも電離放射線硬化型樹脂と導電材料とを含む耐擦傷性の帯電防止層が形成され、且つ該帯電防止層と防眩フィルムの最表面との導通を確保する通電粒子を防眩層中に含むことを特徴とする、上記 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の防眩フィルム。

【0 0 2 4】

1 3. トリアセチルセルロースフィルム上に、アクリル系樹脂からなる透光性樹脂、プラスチック製透光性微粒子、並びに少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリル酸系の繰り返し単位および少なくとも 1 種のボルナン環を有する (メタ) アクリル酸系の繰り返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤を含む防眩層と、該防眩層より屈折率の低い低屈折率層とをこの順に積層した反射防止フィルム。

【0 0 2 5】

1 4. 前記低屈折率層が、含フッ素素材を含有する屈折率が 1. 3 0 以上 1. 5 0 以下の低屈折率層であることを特徴とする上記 1 3 に記載の反射防止フィルム。

【0 0 2 6】

1 5. 前記防眩層、前記低屈折率層及び／又は前記帯電防止層に、前記一般式 [1] で表されるオルガノシラン化合物および／または、該オルガノシラン化合物の加水分解物および／またはその部分縮合物を含有することを特徴とする上記 1 3 または 1 4 に記載の反射防止フィルム。

【0 0 2 7】

1 6. 前記プラスチック製透光性微粒子を 2 種類以上含むことを特徴とする、上記 1 3 ~ 1 5 に記載の反射防止フィルム。

【0 0 2 8】

1 7. 前記トリアセチルセルロースフィルムと前記防眩層との間に、少なくとも電離放射線硬化型樹脂と導電材料とを含む耐擦傷性の帯電防止層が形成され、且つ該帯電防止層と反射防止フィルムの最表面との導通を確保する通電粒子を防眩層中に含むことを特徴とする、上記 1 3 ~ 1 6 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【0029】

18. 偏光素子と、この偏光素子の表面に、前記トリアセチルセルロースフィルムにおける前記防眩層と反対側の面を向けて積層された上記13～17のいずれかに記載の反射防止フィルムと、を有してなる偏光板。

【0030】

19. 透光性表示体と、前記透光性表示体を背面から照射する光源装置とを有し、前記透光性表示体の表面に、上記1～12のいずれかに記載の防眩フィルム、上記13～17のいずれかに記載の反射防止フィルム、または上記18に記載の偏光板が積層されていることを特徴とする画像表示装置。

【0031】

20. トリアセチルセルロースフィルム上に、アクリル系樹脂からなる透光性樹脂、プラスチック製透光性微粒子、並びに少なくとも1種の炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸系の繰り返し単位および少なくとも1種のボルナン環を有する(メタ)アクリル酸系の繰り返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤、及び溶剤を含む塗布液を塗布、乾燥、硬化することを特徴とする防眩フィルムの製造方法。

【0032】

21. 前記の溶剤として、トルエンを塗布組成物全量に対して25質量%以上60質量%以下含有することを特徴とする上記20に記載の防眩フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0033】

本発明により、十分な耐擦傷性を持ちながら、大面積化かつ均一性状、低価格化の市場要求に対応できる、高速塗布適性のある防眩フィルム、およびこれを用いた反射防止フィルムを提供できる。更には、該防眩フィルムまたは反射防止フィルムを用いた偏光板やディスプレイ装置を提供できる。

【0034】

特に、本発明の防眩フィルムまたは反射防止フィルムにおける防眩層は、アクリル系樹脂からなる透光性樹脂、プラスチック製透光性微粒子、及び少なくとも1種の炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸系の繰り返し単位、および少なくとも1種のボルナン環を有する(メタ)アクリル酸系の繰り返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤を含む組成物を用いて形成した防眩層とすることにより、防眩層の高速塗布時の外観面状や塗布面の均一性を良好に保ち、得られた防眩フィルム或いは反射防止フィルムは耐擦傷性のものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

本発明の実施の一形態として好適な反射防止フィルムの基本的な構成を図面を参照しながら、以下に詳細を説明する。

【0036】

図1、図2に模式的に示される断面図は、本発明の反射防止フィルムの層構成の一例を示す。図1の反射防止フィルム1は、トリアセチルセルロースフィルム2、防眩層4、そして低屈折率層5の順序の層構成を有する。図2の反射防止フィルム10は、トリアセチルセルロースフィルム2、帯電防止層3、防眩層4、そして低屈折率層5の順序の層構成を有する。防眩層4はアクリル系樹脂からなる透光性樹脂を含み、好ましくは耐擦傷性を有する電離放射線硬化型透光性樹脂を硬化した硬化被膜であり、防眩層4内には、表面に主として凹凸を形成する透光性微粒子12が含まれており、更に、表面に凹凸を形成しない透光性微粒子13が含まれていてもよい。透光性微粒子は2種類以上あってもよい。また、低屈折率層5は、最外層に塗設する。帯電防止層3は、防眩層4の下層に塗設されるのが一般的であるが、最外層でなければ制限を受けない。帯電防止層3には通電粒子14が含まれる。帯電防止を必要としないならば、帯電防止層3を省略してもよい。

【0037】

防眩層4に含まれる、透光性微粒子12、あるいは13以外の部分の硬化皮膜の屈折率

は 1.50～2.00 の範囲にあることが好ましく、低屈折率層 5 の屈折率は 1.30～1.50 の範囲にあることが好ましい。

【0038】

図 1 および図 2 に示される反射防止フィルムにおいて、低屈折率層 5 を設ける前の積層体は本発明の防眩フィルムである。

【0039】

防眩層を塗布して形成するために用いる防眩層塗布組成物には、流動ムラ、乾燥ムラ、塗布スジ、点欠陥等のない、外観面状均一性を高速塗布時においても確保するために、従来、フッ素系、シリコン系の何れかのレベリング剤、あるいはその両者を添加することが提案されていた。特に、フッ素系のレベリング剤は、反射防止フィルム用下層塗布組成物を塗布し形成した硬化皮膜を巻き取った場合の、フィルム裏面へのレベリング剤転写、あるいは、硬化皮膜ハンドリング時においての、製造機内の搬送ロールへのレベリング剤転写汚染の懸念が少ない点で好ましいものであった。

【0040】

しかしながら、上記のようなレベリング剤を使用すると、硬化皮膜表面に F 原子や Si 原子を含有する官能基が偏析することにより、硬化皮膜の表面自由エネルギーが低下し、上記硬化皮膜上に、さらに低屈折率層をオーバーコートしたときに、反射率性能や耐擦傷性が悪化する問題が生じる。

【0041】

このような反射率性能や耐擦傷性が悪化するのには、表面自由エネルギーの低くなった硬化皮膜に対する、低屈折率層の濡れ性が悪化するために、反射率悪化は低屈折率層のミクロな厚みムラができること、耐擦傷性悪化は硬化皮膜と低屈折率層との間の親和性、結合力が低下し、界面での密着性が著しく低下することが原因と推定される。

【0042】

本発明では、高速塗布適性（外観面状、諸性能の均一性）と耐擦傷性の両立を図るための手段として、本発明で特定するフッ素系レベリング剤が極めて特異的に、有効であることを鋭意検討の結果、見出した。

【0043】

〔レベリング剤〕

本発明に使用されるレベリング剤は、少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰返し単位、および少なくとも 1 種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸系の繰返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤であり、更に好ましくは、該レベリング剤構造中に、更に、ポリエチレンオキシド基または／およびポリプロピレンオキシド基を有する（メタ）アクリル酸系の繰返し単位を含むレベリング剤である。ポリエチレンオキシド基または／およびポリプロピレンオキシド基を有する（メタ）アクリル酸系の繰返し単位を含むことで、塗布溶剤に対する溶解性や、塗布組成物の固形分に対する相溶性が増し、より好適である。

【0044】

本発明に使用されるレベリング剤のポリスチレン換算分子量（Mw）は、1,500 以上 15,000 以下であることが好ましく、外観面状や諸性能の均一性の点で 2,500 以上、塗布溶剤に対する溶解性や、塗布組成物固形分に対する相溶性の観点で 13,000 以下がより好ましい。

【0045】

また、本発明に使用されるレベリング剤の含有量は、硬化皮膜樹脂の固形分質量に対し、0.05 質量%以上 0.5 質量%以下であることが好ましく、0.08 質量%以上 0.20 質量%以下であることが更に好ましい。本発明のレベリング剤の含有量が少なすぎると、高速塗布時の外観面状や諸性能の均一性が得られにくくなり、レベリング剤の含有量が多すぎると、耐擦傷性への影響や塗布液攪拌時の泡の発生の懸念が生じるのであまり好ましくない。

【0046】

更に、本発明に使用されるレベリング剤を使用する場合、防眩層塗布組成物全量中にトルエン溶剤を25質量%以上60質量%以下で含有させることが好ましい。より好ましくは、30質量%以上55質量%以下、更に好ましくは35質量%以上50質量%以下である。

【0047】

本発明者らは、本発明に使用されるレベリング剤を検討する過程において、工業的に汎用な溶剤の中で、特にトルエン溶剤中で、最も効率よく効果を発揮することを見出した。その点で、トルエン溶剤が25質量%を下回らないことが好ましい。一方、塗布組成物の溶剤がトルエンのみであると、トルエンに対するトリアセチルセルロースフィルムの溶解性が低い為に、トリアセチルセルロースフィルムと塗布組成物との間の密着性が得にくくなるため、その点で60質量%を上回らないことが好ましい。このとき、トルエンと併用して用いる好ましい溶剤は、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどが挙げられ、特に好ましいのはシクロヘキサノンである。

【0048】

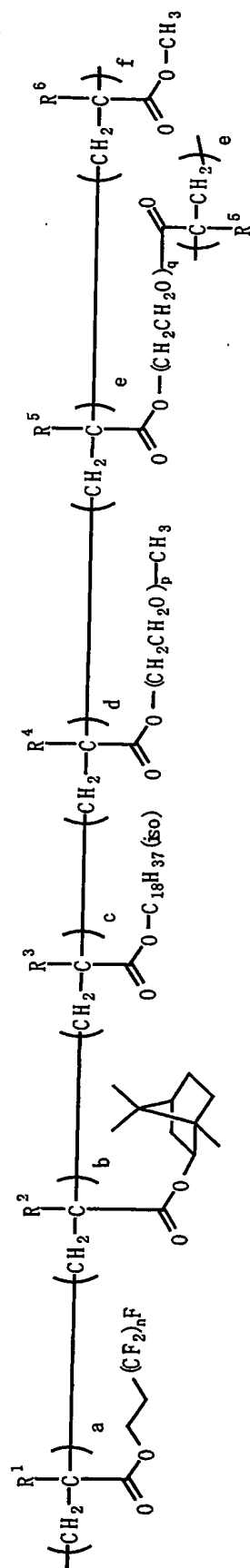
以下、本発明に使用するレベリング剤の好ましい具体的な化学物質の例(P-1~P-19)を下記の化1~3の化学式および表1~3にて示すが、これらに限定されない。尚、化学式および表中の数字a~fは各モノマー成分の質量比を示す。n、pおよびqは各繰り返し単位の平均の数を示す。Mwは質量平均分子量を表す。下式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子又はメチル基を表し、 R^7 は炭素数1以上20以下の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 R^7 で表されるアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子)、アルコキシ基(炭素数1以上8以下のアルコキシ基で、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ)、ヒドロキシル基が挙げられる。

【0049】

ここで、質量平均分子量及び分子量は、TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL(何れも東ソー(株)製の商品名)のカラムを使用したGPC分析装置により、溶媒THF、示差屈折計検出によるポリスチレン換算で表した分子量であり、分子量が300以上の成分のピークを用いて計算している。

【0050】

【化1】



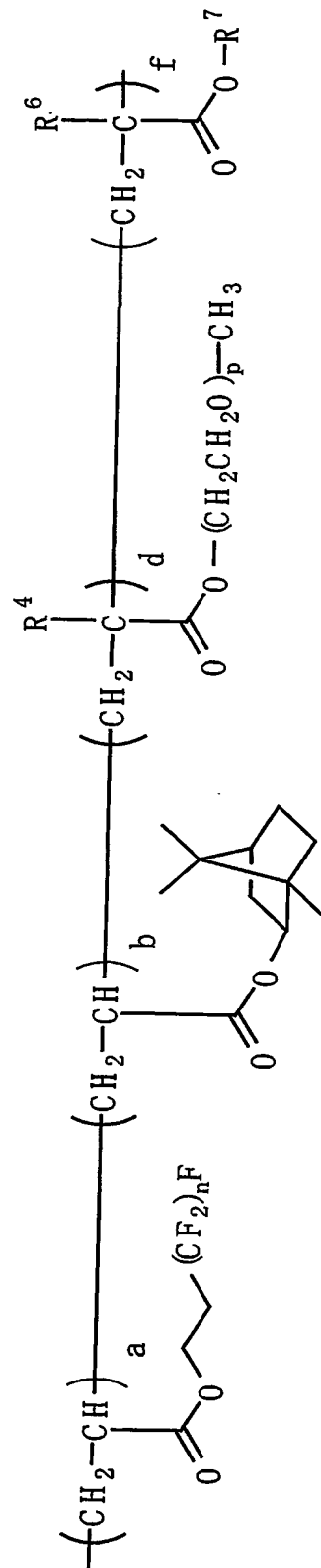
【0051】

【表1】

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	p	q	a	b	c	d	e	f	M _w
P-1	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	9	1	40	15	5	30	2	8	2500
P-2	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	9	1	20	25	10	20	2	23	4000
P-3	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	9	2	30	20	10	25	3	12	8000
P-4	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	9	4	35	20	10	20	3	12	3000
P-5	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	9	9	35	15	6	30	4	10	5000
P-6	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	4	2	25	10	15	15	3	32	15000
P-7	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	10	9	1	30	20	7	20	3	20	5000

【0052】

【化 2】



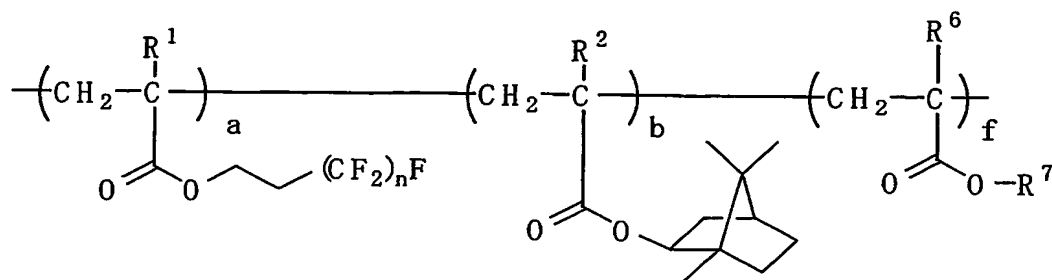
【0053】

【表 2】

	R ⁴	R ⁶	n	p	R ⁷	a	b	c	d	M _w
P-8	H	CH ₃	8	9	C ₄ H ₉ (n)	25	35	15	25	6000
P-9	CH ₃	H	8	4	CHCH(C ₂ H ₅)CH ₉ (n)	35	15	40	10	1300
P-10	CH ₃	CH ₃	10	9	CH ₃	40	20	15	25	9000
P-11	H	CH ₃	8	9	CH ₂ CH ₂ OH	35	30	20	15	3000
P-12	H	H	10	4	C ₁₂ H ₂₅ (n)	30	15	35	20	2000

【0054】

【化3】



【0055】

【表3】

	R ¹	R ²	R ⁶	n	R ⁷	a	b	c	Mw
P-13	H	CH ₃	CH ₃	8	C ₄ H ₉ (t)	40	35	25	5000
P-14	CH ₃	H	H	10	(C ₃ H ₆ O) ₆ H	20	50	30	4000
P-15	CH ₃	CH ₃	H	8	C ₆ H ₁₃ (n)	30	40	30	8000
P-16	H	CH ₃	H	8	(CH ₂ CH ₂ O) ₉ CH ₃	35	30	35	3000
P-17	H	H	CH ₃	10	CH ₃	25	15	60	4000
P-18	CH ₃	H	—	8	—	30	70	0	3000
P-19	H	H	—	8	—	40	60	0	5000

【0056】

また、本発明における市販のレベリング剤として、大日本インキ化学（株）製の R-30（商品名）が好ましい例として挙げられる。

【0057】

【防眩層】

本発明の防眩層について以下に説明する。

【0058】

防眩層は、アクリル系樹脂からなる透光性樹脂、好ましくは、ハードコート性（耐擦傷性）を付与するためのアクリル系樹脂からなる電離放射線硬化型透光性樹脂、防眩性を付与するためのプラスチック製透光性微粒子、および前記に詳述したレベリング剤、更には必要に応じ、内部散乱性を付与する透光性微粒子、高屈折率化、架橋収縮防止、高押し込み強度付与のための無機フィラーを主に含んだ組成物を塗布し、塗膜を硬化することにより形成される。

【0059】

アクリル系樹脂からなる電離放射線硬化型樹脂組成物の被膜形成成分は、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の（メタ）アクリレート（以下、本明細書では、アクリレートとメタアクリレートとを（メタ）アクリレートと記載する）などのオリゴマー又はプレポリマー、及び反応性希釈剤として比較的多量に含む電離放射線硬化型樹脂から構成する。上記希釈剤としては、エチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドンなどの単官能モノマー、並びに多官能モノマー、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）ア

クリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどがある。

【0060】

防眩層における電離放射線硬化型樹脂組成物の添加量は防眩層の固形分全質量の15質量%以上85質量%以下である。

【0061】

更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂として使用するときは、これらの中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリn-ブチルホスフィンなどを混合して使用することができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を混合するのが好ましい。

【0062】

最新UV硬化技術（P. 159, 発行人；高薄一弘，発行所；（株）技術情報協会，1991年発行）にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

【0063】

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア651，イルガキュア184，イルガキュア907（各商品名）等が好ましい例として挙げられる。

【0064】

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。

【0065】

更に、上記防眩層を形成するための透光性樹脂として、上記のような電離放射線硬化型樹脂に対して溶剤乾燥型樹脂を含ませてもよい。前記溶剤乾燥型樹脂には、主として、熱可塑性樹脂例えば、セノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、ケイ素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が用いられる。

【0066】

電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、好ましくは、電離放射線硬化型樹脂に含ませる溶剤乾燥型樹脂には、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂がトリアセチルセルロースフィルムとの密着性、及び透明性の点で有利である。

【0067】

上記のような電離放射線硬化型樹脂組成物の硬化方法としては、前記電離放射線硬化型樹脂組成物の通常の硬化方法、即ち、電子線又は紫外線の照射によって硬化することができる。

【0068】

例えば、電子線硬化の場合には、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000KeV、好ましくは100～300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0069】

防眩層には、層の屈折率を高めるために、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が0.2 μ m以下、好ましくは0.1 μ m以下、より好ましくは0.06 μ m以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。

【0070】

また、後述する透光性微粒子粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率透光性微粒子を用いた防眩層で、層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

【0071】

防眩層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITOと SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー樹脂と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

【0072】

これらの無機フィラーの添加量は、防眩層の固形分全質量の10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。尚、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0073】

本発明の防眩層の透光性樹脂バインダー、透光性微粒子および無機フィラーの混合物のバルクの屈折率、すなわち、防眩層のマトリクスの屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.51～1.80、更に好ましくは1.54～1.70である。なお、透光性微粒子を除外した部分の防眩層のマトリクスの屈折率は、1.50～2.00であることが好ましい。屈折率を上記範囲とするには、バインダー、透光性微粒子及び／又は無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0074】

防眩層は、1) 表面の凹凸を形成し防眩性を付与したり、更には、2) マトリクスとの屈折率の違いにより生じる内部散乱性(屈折率差が大きいほど、内部散乱性は大きくなる)を利用した、防眩性フィルムで問題となるギラツキ(表面凹凸がレンズの働きをし、特に、画素サイズの小さい高精細ディスプレイの場合に、輝度のバラツキを生じさせ、視認性の低下を引き起こす現象)改良性を持たせるために、透光性微粒子を含んでいる。

【0075】

防眩層に含まれる透光性樹脂(防眩層用マトリクス樹脂)と透光性微粒子との屈折率の差を0.03以上、0.20以下が好ましいとしたのは、屈折率差が0.03未満の場合は、両者の屈折率の差が小さすぎて、光拡散効果を得られず、又、屈折率差が0.20よりも大きい場合は、光拡散性が高すぎて、フィルム全体が白化してしまうからである。尚、前記屈折率差は、0.04以上、0.16以下が特に好ましい。

【0076】

前記透光性微粒子において、2種類以上の異なる屈折率を有する透光性微粒子を用い、それら透光性微粒子の混合を行なうことにより、透光性微粒子の屈折率は、各々の透光性微粒子の屈折率と使用比率とに応じた平均値として見なすことができ、透光性微粒子の混合比率調整により細かい屈折率設定が可能となり、1種類の場合よりも制御が容易となり、様々な設計が可能となる。

【0077】

前記透光性微粒子のうち、第1の透光性微粒子と第2の透光性微粒子との屈折率の差を0.03以上、0.10以下が好ましいとしたのは、屈折率差が0.03未満の場合は、両者の屈折率の差が小さすぎて、両者を混合しても屈折率の制御の自由度が小さく、又、屈折率差が0.10よりも大きい場合は、マトリクスとの屈折率差の大きい透光性微粒子により光拡散性が決定してしまうからである。なお、前記屈折率差は、0.04以上、0.09以下がより好ましく、0.05以上、0.08以下が特に好ましい。

【0078】

前記防眩層に含有させる第1の透光性微粒子としては、有機微粒子が好適であり、特に

透明度が高く、透光性樹脂との屈折率差が前述のような数値になるものが好ましい。

【0079】

第1の透光性微粒子に用いられる有機微粒子としては、アクリルースチレン共重合体ビーズ（屈折率1.55）、メラミンビーズ（屈折率1.57）、ポリカーボネートビーズ（屈折率1.57）、等が挙げられる。

【0080】

第2の透光性微粒子としては、有機微粒子が好適であり、特に透明度が高く、透光性樹脂との屈折率差が前述のような数値になるものが好ましい。

【0081】

第2の透光性微粒子に用いられる有機微粒子としては、スチレンビーズ（屈折率1.60）、ポリ塩化ビニルビーズ（屈折率1.60）、等が用いられる。

【0082】

第1の透光性微粒子と第2の透光性微粒子の粒径を揃えることにより、第1の透光性微粒子と第2の透光性微粒子の比率を自由に選択して用いることができる。第1の透光性微粒子と第2の透光性微粒子との粒径を揃えるためには、単分散粒子が得やすい有機微粒子が、この点でも好ましい。粒径にばらつきがないほど、防眩性や内部散乱特性にばらつきが少なくなり、防眩層の光学性能設計が容易になるので好ましい。単分散性を更に上げる手段として、風力分級、ろ過フィルタによる湿式ろ過分級が挙げられる。

【0083】

前記透光性微粒子の粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 未満の場合、防眩層に添加すべき前記透光性微粒子の添加量を非常に多くしないと、十分な防眩性や光拡散効果が得にくくなり、粒径が $10.0\mu\text{m}$ を超えると、防眩層の表面形状が粗くなり、面質を悪化させるばかりか、表面ヘイズの上昇により白味が増してしまうからである。前記透光性微粒子の直径は $2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0084】

前記透光性微粒子の合計の含有量は、前記防眩層の固形分全質量に対して、5質量%以上40質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、10質量%以上30質量%以下である。5質量%未満であると、十分な防眩性や内部散乱性が付与できず、40質量%を超えると、膜強度が落ち、防眩層にハードコート性を付与させることができないので好ましくない。

【0085】

上記のような透光性微粒子を多く添加した場合には、樹脂組成物中で透光性微粒子が沈降し易いので、沈降防止のためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。なお、無機フィラーは添加量が増す程、透光性微粒子の沈降防止に有効であるが、粒径や使用量によっては、塗膜の透明性に悪影響を与える。従って、好ましくは、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の無機フィラーを、透光性樹脂に対して塗膜の透明性を損なわない程度に含有させるとよい。

【0086】

以上のようにすると、前記透光性微粒子と防眩層マトリクスとの適切な屈折率差の選択により、フィルム全体が白化したりすることなく、高い透過鮮明度を維持した状態で、最適な防眩性を与え、フィルム内を透過した光を内部散乱効果によって、平均化することができ、ギラツキを抑えることができる。

【0087】

また、防眩層としてのヘイズが10%以上70%以下であることが好ましい。より好ましくは20%以上60%以下、更に好ましくは30%以上50%以下である。10%未満であれば、十分な防眩性や内部散乱性を与えることができず、また70%を越えると、フィルム全体が白化して、表示画像もボケるため好ましくない。

【0088】

防眩層の膜厚は、 $1\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $2\sim 9\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3\sim 8\mu\text{m}$ である。 $1\mu\text{m}$ よりも薄いと、押し込み強度（鉛筆硬度）の低下

が目立つようになり、また、 $10\mu\text{m}$ よりも厚いと、バインダーの硬化収縮の程度にもよるが、カールがきつくなり、ハンドリング性や取り扱い性で好ましくない。

【0089】

防眩層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

【0090】

防眩層の形成において、電離放射線硬化型化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成される場合、架橋反応、又は、重合反応は酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で行うことが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で行うことにより、物理強度や耐薬品性に優れたハードコート性（耐擦傷性）の防眩層を形成することができる。

【0091】

好ましくは酸素濃度が3体積%以下の雰囲気で行う電離放射線硬化型化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が1体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が0.2体積%以下、最も好ましくは0.1体積%以下である。

【0092】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換（窒素パージ）することである。

【0093】

〔帯電防止層〕

本発明の帯電防止層について以下に説明する。

【0094】

帯電防止層は、導電材料として導電性微粒子を反応性硬化型樹脂に分散したものであり、導電性微粒子としては、例えば、アンチモンドープのインジウム・ティンオキシド（以下、ATOと記載）、インジウム・ティンオキシド（ITO）、および／または、金および／またはニッケルで表面処理した有機化合物微粒子などが用いられる。また、前記、反応性硬化型樹脂としては、トリアセチルセルロースフィルムとの密着性が良好であり、且つ、耐光性、耐湿性があり、また、前記、帯電防止層上に形成する防眩層との密着性が良好なものであれば、特に制限されないが紫外線や電子線を照射することにより架橋重合反応を起こして3次元の高分子構造に変化する樹脂、すなわち、分子中に重合性不飽和結合、または、エポキシ基をもつ反応性のプレポリマー、オリゴマー、および／または、単量体を適宜混合したものである電離放射線硬化型樹脂、あるいは、塗布適性等を考慮して前記電離放射線硬化型樹脂に必要な応じてウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、ブチラール系、ビニル系等の熱可塑性樹脂を混合したものを挙げることができる。

【0095】

帯電防止層を塗膜形成する方法としては、導電性微粒子を分散して液状となした上記樹脂の液状組成物などを用いてロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の周知の塗布方法で塗布・乾燥・硬化させることにより形成することができる。なお、硬化に用いる紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト蛍光灯、メタルハライドランプ灯の光源が使用できる。紫外線の波長としては、 $190\sim 380\text{nm}$ の波長域を使用することができるし、また、電子線源としては、コッククロフトワルト型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器を用いることができる。なお、前記トリアセチルセルロースフィルム上の帯電防止層3を形成する面には、必要に応じて、コロナ放電処理やプライマー処理等の適宜の易接着処理を施してもよいものである。

【0096】

前記電離放射線硬化型樹脂としては、具体的にはアクリレート系の官能基を有するもの

が適当であり、塗膜の硬度や耐熱性、耐溶剤性、ハードコート性（耐擦傷性）を考慮すると、高い架橋密度の構造とすることが好ましく、2官能以上のアクリレートモノマー、たとえば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。なお上記においては、アクリレート、および／または、メタアクリレートは（メタ）アクリレートと記載した。

【0097】

上記の電離放射線硬化型樹脂は電子線を照射すれば十分に硬化するが、紫外線を照射して硬化させる場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、ミヒラーケトン、ジフェニルサルファイド、ジベンジルジサルファイド、ジエチルオキサイト、トリフェニルビイミダゾール、イソプロピル-N, N-ジメチルアミノベンゾエートなどや、光増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、ポリ-n-ブチルホソフィンなどを単独ないし混合物として用いることができる。光重合開始剤や光増感剤の添加量は一般に、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部程度である。

【0098】

また、前記、帯電防止層を塗膜形成する場合の膜厚としては、帯電防止層の表面抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以下であることが好ましい。前記、帯電防止層の厚さは、通常、0.3~3.5 μm あり、好ましくは0.7~2.8 μm である。厚さが0.3 μm 未満では、前記帯電防止層の表面抵抗率を $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以下とすることが難しくなり、3.5 μm 超では、前記、帯電防止層の透明性が失われる虞がある。

【0099】

図2に示す防眩層4に含有させる通電材料（図2）としては、金及び（又は）ニッケルで表面処理をした粒子を通電粒子14として使用することができる。このような表面処理をする前の粒子は、シリカ、カーボンブラック、金属粒子及び樹脂粒子からなる群から選ぶことができる。

【0100】

本発明における低屈折率層について以下に説明する。

【0101】

本発明における反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.30~1.50が好ましく、より好ましくは1.30~1.45である。屈折率が小さいほど、反射率が低くなるため好ましいが、1.30を下回ると、低屈折率層としての強度が不足するようになるため、最外面に用いられる反射防止フィルムとしては好ましくない。

【0102】

さらに、低屈折率層は下記数式（I）を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

$$(m/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (I)}$$

式中、mは正の奇数であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の膜厚（nm）である。また、 λ は波長であり、500~550 nmの範囲の値である。

【0103】

なお、上記数式（I）を満たすとは、上記波長の範囲において数式（I）を満たすm（正の奇数、通常1である）が存在することを意味している。

【0104】

本発明における低屈折率層には、低屈折率バインダーとして、含フッ素ゾルゲル材料、あるいは含フッ素ポリマー材料が用いられる。含フッ素ゾルゲル材料は、ゾルゲル硬化反応に必要な長時間の加熱工程が前提となること、耐アルカリ性が得られないことなどから、含フッ素ポリマー材料が好ましい。更に、動摩擦係数0.05~0.30、水に対する

接触角 $90 \sim 120^\circ$ の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマー材料が特に好ましい。含フッ素ポリマー材料については特開 2002-202402 号公報の段落番号 [0027] ~ [0028] に記載されており、該公報の実施例で使用されている化合物も好ましい。

【0105】

本発明における低屈折率層中に、無機微粒子を含有させることは、低屈折率層自身の強度を上げ、耐擦傷性を向上させる目的で好ましい。

【0106】

無機微粒子の塗設量は、 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $5 \text{ mg/m}^2 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ 、更に好ましくは $10 \text{ mg/m}^2 \sim 60 \text{ mg/m}^2$ である。 1 mg/m^2 より少なすぎると、耐擦傷性の改良効果が小さくなり、 100 mg/m^2 より多すぎると、低屈折率層表面に微細な凹凸ができて、黒の締まりなどの外観や反射率が悪化するため好ましくない。

【0107】

該無機微粒子は、低屈折率層に含有させることから、低屈折率であることが望ましい。例えば、フッ化マグネシウムやシリカの微粒子が挙げられる。特に、屈折率、分散安定性、コストの点で、シリカ微粒子が好ましい。シリカ微粒子の平均粒径は、低屈折率層の厚みの 10% 以上 100% 以下が好ましく、20% 以上 90% 以下がより好ましく、特に好ましくは 30% 以上 80% 以下である。即ち、低屈折率層の厚みが 100 nm であれば、シリカ微粒子の粒径は 10 nm 以上 100 nm 以下が好ましく、より好ましくは 20 nm 以上 90 nm 以下、更に好ましくは、30 nm 以上 80 nm 以下である。

【0108】

シリカ微粒子の平均粒径が低屈折率層の厚みの 10% よりも小さすぎると、耐擦傷性の改良効果が小さくなり、100% よりも大きすぎると低屈折率層表面に微細な凹凸ができて、黒の締まりなどの外観、反射率が悪化する。シリカ微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでも良く、また単分散粒子でも、所定の粒径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であっても問題無い。ここで、無機微粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

【0109】

[オルガノシラン化合物]

本発明の反射防止フィルムを構成する、反射防止フィルム用下層としての防眩層、帯電防止層、低屈折率層において、少なくとも低屈折率層またはそれに隣接する層を形成する塗布液中に、より好ましくは、低屈折率層とそれに隣接する層を形成する塗布液中それぞれに、最も好ましくは、全ての層の塗布液中に、下記一般式 [1] で表されるオルガノシラン化合物および/またはその加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することが耐擦傷性を更に向上させる点で好ましい。この成分は、塗布液を塗布後、溶剤乾燥、硬化工程を経て硬化物を形成し、上記層のバインダーの一部となる。

【0110】

また、該硬化物が重合性不飽和結合を有する場合、活性光線の照射により、3次元構造を有するバインダーが形成される。

オルガノシラン化合物は下記一般式 [1] で表されるものが好ましい。

【0111】

一般式: $(\text{R}^{10})_m \text{Si}(\text{X})_{4-m}$ 一般式 [1]

上記一般式 [1] において、 R^{10} は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、デシル、ヘキサデシル等が挙げられる。アルキル基として好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは 1 ~ 6 のものである。アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0112】

Xは、水酸基または加水分解可能な基を表し、例えばアルコキシ基（炭素数1～5のアルコキシ基が好ましい。例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる）、ハロゲン原子（例えばCl、Br、I等）、及び R^2 COO（ R^2 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基が好ましい。例えば CH_3 COO、 C_2H_5 COO等が挙げられる）で表される基が挙げられ、好ましくはアルコキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。mは1～3の整数を表し、好ましくは1または2であり、特に好ましくは1である。

【0113】

R^{10} あるいはXが複数存在するとき、複数の R^{10} あるいはXはそれぞれ同じであっても、異なっているも良い。

【0114】

R^{10} に含まれる置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基（メチル、エチル、i-プロピル、プロピル、t-ブチル等）、アリール基（フェニル、ナフチル等）、芳香族ヘテロ環基（フリル、ピラゾリル、ピリジル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、ヘキシルオキシ等）、アリールオキシ（フェノキシ等）、アルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ等）、アリールチオ基（フェニルチオ等）、アルケニル基（ビニル、1-プロペニル等）、アシルオキシ基（アセトキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル等）、カルバモイル基（カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-オクチルカルバモイル等）、アシルアミノ基（アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等）等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。

【0115】

R^{10} は架橋性反応基を有するアルキル基またはアリール基であることが好ましく、その中でも、エポキシ基又は（メタ）アクリロイル基を有するアルキル基であることが、3次元架橋を可能にするため、特に好ましい。市販品であれば、KBM-403（商品名、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、KBM-503（商品名、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）、KBM-5103（商品名、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン）[いずれも信越化学工業製]、が特に好ましい。

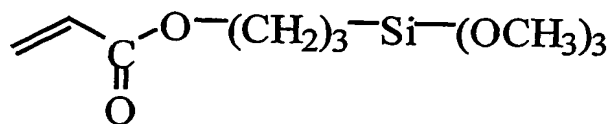
【0116】

以下、本発明で用いるオルガノシラン化合物の具体的な構造の例を下記の化4、化5に示すがこの限りではない。

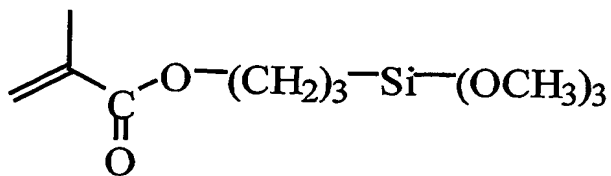
【0117】

【化 4】

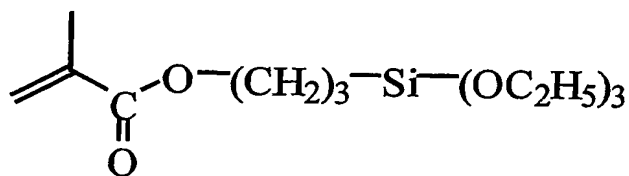
M-1



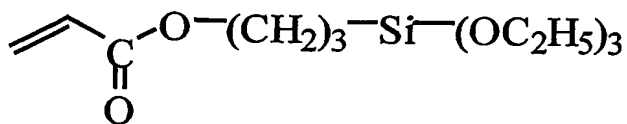
M-2



M-3



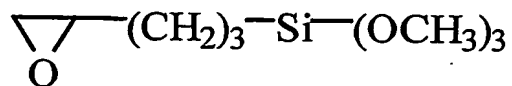
M-4



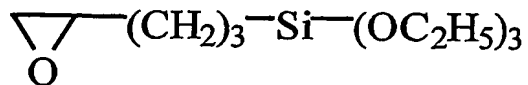
【0118】

【化5】

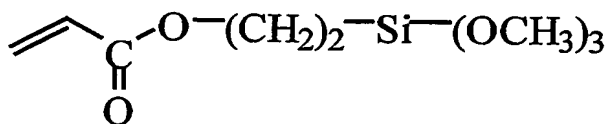
M-5



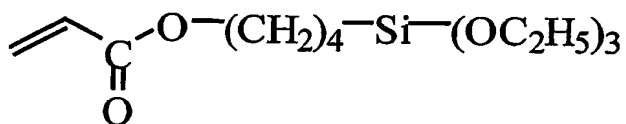
M-6



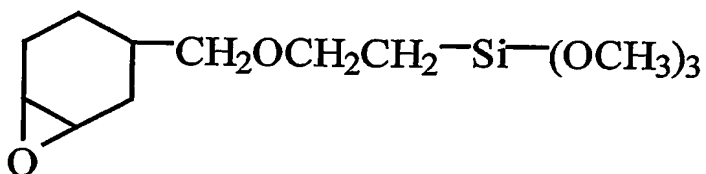
M-7



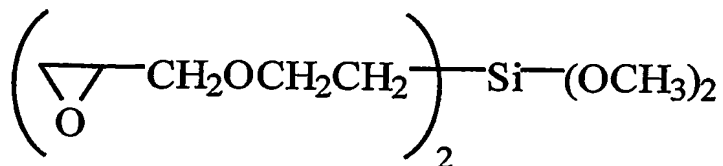
M-8



M-9



M-10



【0119】

これらのうち、化合物（M-1）、化合物（M-2）、および化合物（M-5）が特に好ましい。

【0120】

本発明で用いるオルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物について詳細を説明する。

【0121】

オルガノシラン化合物の加水分解反応および／または縮合反応は、一般に触媒の存在下で行われる。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類；トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類；Zr、Ti又はAlなどの金属を中心金属とする金属キレート化合物等が挙げられる。無機酸では塩酸、硫酸、有機酸では、水中での酸解離定数（ pK_a 値（25℃））が4.5以下のものが好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸がより好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。

【0122】

オルガノシラン化合物の加水分解・縮合反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができるが成分を均一に混合するために有機溶媒を用いることが好ましく、例えばアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。

【0123】

溶媒はオルガノシラン化合物と触媒を溶解させるものが好ましい。また、有機溶媒が塗布液あるいは塗布液の一部として用いることが工程上好ましく、含フッ素ポリマーなどのその他の素材と混合した場合に、溶解性あるいは分散性を損なわないものが好ましい。

【0124】

オルガノシラン化合物の加水分解・縮合反応は、オルガノシラン化合物の加水分解性基1モルに対して0.3～2モル、好ましくは0.5～1モルの水を添加し、上記溶媒の存在下あるいは非存在下に、そして触媒の存在下に、25～100℃で、攪拌することにより行われる。

【0125】

低屈折率層およびこれに隣接する層に、該オルガノシラン化合物（加水分解物、部分縮合物）を使用することが、外観面状を良好なまま、耐擦傷性のレベルアップを図るために望ましい。

【0126】

低屈折率層塗布液中の上記オルガノシラン化合物、および／または該オルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物の添加量は、低屈折率層中の含フッ素ポリマーに対し、5～100質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましく、15～30質量%が特に好ましい。使用量が少ないと本発明の効果が得にくく、使用量が多すぎると屈折率が増加したり、膜表面の形状や面状が悪化したりするので好ましくない。

【0127】

低屈折率層以外の層である防眩層、帯電防止層、あるいは必要に応じて設けた他の層、例えば、ハードコート層への添加量は、硬化被膜樹脂バインダーの固形分質量に対し、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましく、15～30質量%が特に好ましい。

【0128】

〔その他の添加材料〕

本発明の反射防止フィルムは、トリアセチルセルロースフィルム上の各層に無機フィラーを添加することが好ましい。各層に添加する無機フィラーはそれぞれ同じでも異なっても良く、各層の屈折率、導電性、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量、は適宜調節することが好ましい。

【0129】

防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコン系あるいはフッ素系の防汚剤、滑り剤等を適宜添加することもできる。これらの添加剤を添加する場合には低屈折率層全固形分の0.01～20質量%の範囲で添加されることが好ま

しく、より好ましくは0.05~10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1~5質量%の範囲である。

【0130】

〔トリアセチルセルロースフィルム〕

トリアセチルセルロースフィルムの厚さは通常25 μ m~100 μ m程度である。好ましい厚みは30 μ m~90 μ mであり、特に好ましい厚みは35 μ m~80 μ mである。25 μ m未満になると、製膜時のハンドングが難しくなり、また、100 μ mを越えると、ディスプレイの薄手化に対し不利になるため好ましくない。本発明で用いるトリアセチルセルロースフィルムは、偏光板の偏光層を保護するために好適である。

【0131】

〔液晶表示装置〕

本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。前記トリアセチルセルロースフィルムが複屈折のないセルロースアシレートフィルム、例えば、トリアセチルセルロースフィルムの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることが低価格化の上では好ましい。

【0132】

〔鹼化処理〕

本発明の反射防止フィルムは、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置したり、そのまま偏光板用保護フィルムとして使用される場合には、十分に接着させるために、トリアセチルセルロースフィルム上に低屈折率層までを形成した後、鹼化処理を実施することが好ましい。鹼化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に該フィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、該フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

【0133】

鹼化処理することにより、低屈折率層を有する側とは反対側のトリアセチルセルロースフィルムの表面が親水化される。

【0134】

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏向膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏向膜と接着させる際に偏向膜と反射防止フィルムの間に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。

【0135】

鹼化処理は、最外層を有する側とは反対側のトリアセチルセルロースフィルムの表面の水に対する接触角が40°以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは30°以下、特に好ましくは20°以下である。

【0136】

アルカリ鹼化処理の具体的手段としては、以下の(1)及び(2)の2つの手段から選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止フィルム面まで鹼化処理されるため、表面がややダメージを受ける点、鹼化処理液が残ると汚れになる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、(2)が優れる。

【0137】

(1) トリアセチルセルロースフィルム上に反射防止層を形成した後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を鹼化処理する。

【0138】

(2) トリアセチルセルロースフィルム上に反射防止層を形成する前または後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止フィルムを形成する面とは反対側の面に塗布し、

加熱、水洗および／または中和することで、該反射防止フィルムの裏面だけを鹼化処理する。

【0139】

〔反射防止フィルムの製造〕

本発明の反射防止フィルムは以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。

【0140】

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。続いて、塗布液を、ディップコート法、エアークロート法、カーテンコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法（例えば、米国特許 2681294 号明細書参照）によりトリアセチルセルロースフィルム上に塗布し、加熱・乾燥するが、マイクログラビアコート法、ロールコート法、エクストルージョン法が塗布精度の点で特に好ましい。各層の塗布の前工程として、ベースの平面性を改善するため、フィルムを加熱処理することも好ましい。塗布した各層に対して、各々、光照射あるいは加熱して、硬化皮膜を製膜する。このような過程を経て、最終的に反射防止フィルムが形成される。

【0141】

偏光板は、偏光膜を両面から挟む 2 枚の保護フィルムで主に構成される。本発明の反射防止フィルムは、偏光膜を両面から挟む 2 枚の保護フィルムのうち少なくとも 1 枚に用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐擦傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

【0142】

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いてもよい。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は特開 2002-86554 号公報に記載の方法により作成することができる。ポリマーフィルムの延伸方法については、該公報の段落 0020～0030 に詳しい記載がある。

【実施例】

【0143】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特別の断りの無い限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0144】

（オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物アの調製）

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン 120 部、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（KBM-5103：商品名、信越化学工業（株）製）100 部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート 3 部を加え混合したのち、イオン交換水 30 部を加え、60℃で 4 時間反応させたのち、室温まで冷却し、オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物アを得た。質量平均分子量は 1600 であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が 1000～20000 の成分は 100%であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

【0145】

（オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物イの調製）

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン 120 部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（KBM-503：商品名、信越化学工業（株）製）100 部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート 3 部を加え混合したのち、イオン交換水 30 部を加え、60℃で 4 時間反応させたのち、室温まで冷却し、オルガノ

シラン化合物の加水分解物の部分縮合物イを得た。質量平均分子量は1600であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が1000~20000の成分は100%であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

【0146】

(防眩層塗布液1の調製)

紫外線硬化型樹脂であるペンタエリスリトールテトラアクリレート (PETA) (日本化薬製、屈折率1.51) を26.64質量部、同じく紫外線硬化型樹脂である、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA) (日本化薬製、屈折率1.51) を1.44質量部、アクリル系ポリマー (三菱レイヨン製、分子量75,000) を2.88質量部、光硬化開始剤であるイルガキュア184 (商品名、チバガイギー製) を1.37質量部、第1の透光性微粒子としてのアクリル-スチレンビーズ (綜研化学製、粒径3.5 μ m、屈折率1.55) を1.49質量部、第2の透光性微粒子としてのスチレンビーズ (綜研化学製、粒径3.5 μ m、屈折率1.60) を4.64質量部、レベリング剤R-30 (商品名、大日本インキ化学製) を0.046質量部、オルガノシラン化合物であるKBM-5103 (商品名、信越化学工業製) を6.19質量部、トルエンを38.71質量部、及び、シクロヘキサノンを16.59質量部を十分混合して塗布液として調整した。この塗布液を孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層塗布液1を調製した。

【0147】

(防眩層塗布液2~10の調製)

防眩層塗布液1に対し、レベリング剤使用量を下記の表4に示すように変えた以外は、防眩層塗布液1と全く同じく調製したものを防眩層塗布液2~10 (実施例2~5、比較例1、実施例6~9の防眩層塗布液) とした。

【0148】

(防眩層塗布液11~18の調製)

防眩層塗布液1に対し、レベリング剤種類を下記の表4に示すように変えた以外は、防眩層塗布液1と全く同じく調製したものを防眩層塗布液11~18 (比較例2~7、実施例10、11の防眩層塗布液) とした。

【0149】

【表 4】

試料名	防眩層 塗布液	レベリング剤	使用量 (対ハインダー)	オルガジテン 化合物	使用量 (対ハインダー)	溶剤組成 (トルエンの 塗布組成物全量に 対する比率)	低屈折率 塗布液	オルガジテン 化合物	効果 外観面状	スクラール 耐擦傷性試験	積分反射率 (%)
実施例1	防眩層塗布液1	R-30 (フッ素系:大 日本化学)	0.15重量%	KBM-5103(3-ア リロキシプロピルメチル シラン:信越化学工業)	20重量%	トルエン/ジクロロベンゼン = 70/30 重量% (38重量%)	低屈折率 層塗布液 A	無し	5	5	2.7
実施例2	防眩層塗布液2	↑	0.10重量%	↑	↑	↑	↑	↑	5	5	2.7
実施例3	防眩層塗布液3	↑	0.08重量%	↑	↑	↑	↑	↑	5	5	2.7
実施例4	防眩層塗布液4	↑	0.05重量%	↑	↑	↑	↑	↑	4	5	2.7
実施例5	防眩層塗布液5	↑	0.04重量%	↑	↑	↑	↑	↑	3	5	2.7
比較例1	防眩層塗布液6	↑	無し	↑	↑	↑	↑	↑	0	5	2.7
実施例6	防眩層塗布液7	↑	0.20重量%	↑	↑	↑	↑	↑	5	5	2.7
実施例7	防眩層塗布液8	↑	0.25重量%	↑	↑	↑	↑	↑	5	4	2.8
実施例8	防眩層塗布液9	↑	0.50重量%	↑	↑	↑	↑	↑	5	4	2.8
実施例9	防眩層塗布液10	↑	0.60重量%	↑	↑	↑	↑	↑	5	3	2.9
比較例2	防眩層塗布液11	FC431 (フッ素系:住友 3M)	0.15重量%	↑	↑	↑	↑	↑	3	1	3.3
比較例3	防眩層塗布液12	KF96 (シリコン系: 信越化学工業)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3.5	0	3.7
比較例4	防眩層塗布液13	SH-3748 (シリコン系:東レ ダウコーニング)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3.5	0	3.6
比較例5	防眩層塗布液14	F-171 (フッ素系:大日 本化学)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	1	3.3
比較例6	防眩層塗布液15	F-470 (フッ素系:大日 本化学)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	1	3.3
比較例7	防眩層塗布液16	F-473 (フッ素系:大日 本化学)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	1	3.3
実施例10	防眩層塗布液17	本文中記載: 化合物P-3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	5	5	2.7
実施例11	防眩層塗布液18	本文中記載: 化合物P-14	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4	4	2.8

【0150】

(防眩層塗布液 19～23 の調製)

防眩層塗布液 1 に対し、オルガノシラン化合物の種類を下記の表 5 に示すように変えた以外は、防眩層塗布液 1 と全く同じく調製したものを防眩層塗布液 19～23 (実施例 12～16 の防眩層塗布液) とした。

【0151】

(防眩層塗布液 24～30 の調製)

防眩層塗布液 1 に対し、KBM-5103 の使用量を下記の表 5 に示すように変えた以外は、防眩層塗布液 1 と全く同じく調製したものを防眩層塗布液 24～30 (実施例 17～23 の防眩層塗布液) とした。

【0152】

(防眩層塗布液 31～35 の調製)

防眩層塗布液 1 に対し、溶剤組成を下記の表 5 に示すように変えた以外は、防眩層塗布液 1 と全く同じく調製したものを防眩性ハードコート塗布液 31～35 (実施例 24～28 の防眩層塗布液) とした。

【0153】

【表5】

試料名	防眩層 塗布液	レベリング剤	使用量 (対ハインダー)	オルガノシリコン 化合物	使用量 (対ハインダー)	溶剤組成(トルエンの 塗布組成物全量に 対する比率)	低屈折率 塗布液	オルガノシリコン 化合物	効果 外観面状	スクラール 耐擦傷性試験	積分反射率 (%)
実施例12	防眩層塗布液19	R-30 (ワッ素系:大日 本インキ化学)	0.15重量%	KBM-903(3- アミノプロピルメキ シラン)	20重量%	トルエン/ジクロロヘキサ ン=70/30 重量% (38重量%)	低屈折率 層塗布液 A	無し	5	4	2.7
実施例13	防眩層塗布液20	↑	↑	KBE-9007(3- イソシアネートプロピ ルエーテル)	20重量%	↑	↑	↑	5	4	2.7
実施例14	防眩層塗布液21	↑	↑	グリシドキシプロピル メチルシラン	20重量%	↑	↑	↑	5	5	2.7
実施例15	防眩層塗布液22	↑	↑	KBM-503(3- タリロキシプロピルメ キシラン)	20重量%	↑	↑	↑	5	5	2.7
実施例16	防眩層塗布液23	↑	↑	本文中記載のオル ガノシリコン化合物 の加水分解物の部 分縮合物A	20重量%	↑	↑	↑	5	5.5	2.7
実施例17	防眩層塗布液24	↑	↑	無し	5重量%	↑	↑	↑	5	3	2.7
実施例18	防眩層塗布液25	↑	↑	KBM-5103 (3-アクリロキシプロ ピルメチルシラン; 信越化学工業)	5重量%	↑	↑	↑	5	4	2.7
実施例19	防眩層塗布液26	↑	↑	↑	10重量%	↑	↑	↑	5	4.5	2.7
実施例20	防眩層塗布液27	↑	↑	↑	15重量%	↑	↑	↑	5	5	2.7
実施例21	防眩層塗布液28	↑	↑	↑	30重量%	↑	↑	↑	5	5	2.7
実施例22	防眩層塗布液29	↑	↑	↑	40重量%	↑	↑	↑	4.5	5	2.7
実施例23	防眩層塗布液30	↑	↑	↑	50重量%	↑	↑	↑	4	5	2.7
実施例24	防眩層塗布液31	↑	↑	↑	20重量%	トルエン/ジクロロヘキサ ン=50/50 重量% (27重量%)	低屈折率 層塗布液 A	無し	5	5	2.7
実施例25	防眩層塗布液32	↑	↑	↑	↑	トルエン/ジクロロヘキサ ン=40/60 重量% (21重量%)	↑	↑	4	5	2.7
実施例26	防眩層塗布液33	↑	↑	↑	↑	トルエン/ジクロロヘキサ ン=90/10 重量% (49重量%)	↑	↑	5	5	2.7
実施例27	防眩層塗布液34	↑	↑	↑	↑	メチルエチルケトン/ジクロ ロヘキサン=70/30重量% (38重量%)	↑	↑	3.5	5	2.7
実施例28	防眩層塗布液35	↑	↑	↑	↑	酢酸エチル/ジクロロヘキ サン=70/30 重量% (38重量%)	↑	↑	3.5	5	2.7

【0154】

(防眩層塗布液 36～39 の調製)

防眩層塗布液 1 に対し、レベリング剤種類を下記の表 6 に示すように変えた以外は、防眩層塗布液 1 と全く同じく調製したものを防眩層塗布液 36～39 (実施例 32～35 の防眩層塗布液) とした。

【0155】

(防眩層塗布液 40 の調製)

防眩層塗布液 1 に対し、通電粒子のブライト GNR 4.6-EH (商品名、金-ニッケルコート樹脂ビーズ、日本化学工業製、平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ 、真球状) を防眩層の全体量の 0.1% 添加したものを防眩層塗布液 40 (実施例 37 の防眩層塗布液) とした。

【0156】

【表6】

試料名	防眩層 塗布液	レベリング剤	使用量 (対ハインダー)	オルガシラン 化合物	使用量 (対ハインダー)	溶剤組成 (トルエンの 塗布組成物全量に 対する比率)	低屈折率層 塗布液	オルガシラン 化合物	効果 外観面状	スクラール 耐擦傷性試験	積分反射率 (%)
実施例29	防眩層塗布液I	R-30 (フッ素系:大 日本インキ化 学)	0.15 重量%	KBM-5103 (3-アクリロキシプロ ピリメチルシラン; 信越化学工業)	20 重量%	トルエン/シクロヘキサ ン = 70/30 重量% (38 重量%)	低屈折率層 塗布液B	本文中記載 オル ガシラン化合物 加水分解物の部 分縮合物ア	5	7	2.7
実施例30	↑	↑	↑	↑	↑	↑	低屈折率層 塗布液D	本文中記載 オル ガシラン化合物 加水分解物の部 分縮合物イ	5	7	2.7
実施例31	↑	↑	↑	↑	↑	↑	低屈折率層 塗布液E	KBM-5103 (3-アクリロキシプロ ピリメチルシラン; 信越化学工業)	5	6	2.7
実施例32	防眩層塗布液36	本文中記 載:化合物P -1 (Mw=2500)	↑	↑	↑	↑	低屈折率層 塗布液B	本文中記載 オル ガシラン化合物 加水分解物の部 分縮合物ア	5	7	2.7
実施例33	防眩層塗布液37	本文中記 載:化合物P -4	↑	↑	↑	↑	↑	↑	5	7	2.7
実施例34	防眩層塗布液38	本文中記 載:化合物P -9	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4	7	2.7
実施例35	防眩層塗布液39	本文中記 載:化合物P -6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4	7	2.9
実施例36	↑	↑	↑	↑	↑	↑	低屈折率層 塗布液C (案フッ素系利 マニ違い)	本文中記載 オル ガシラン化合物 加水分解物の部 分縮合物ア	5	7	2.5
実施例37 (実施例2 9にAS層 付与)	防眩層塗布液40	R-30 (フッ素系:大 日本インキ化 学)	↑	↑	↑	↑	低屈折率層 塗布液B	本文中記載 オル ガシラン化合物 加水分解物の部 分縮合物ア	5	7	2.7

【0157】

(低屈折率層塗布液Aの調製)

屈折率1.44の熱架橋性含フッ素ポリマー(固形分濃度6%、MEK溶液)13g、コロイダルシリカ分散液MEK-ST-L(商品名、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)1.3g、およびメチルエチルケトン5.6g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層塗布液Aを調製した。

【0158】

(低屈折率層塗布液Bの調製)

屈折率1.44の熱架橋性含フッ素ポリマー(固形分濃度6%、MEK溶液)13g、コロイダルシリカ分散液MEK-ST-L(商品名、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)1.3g、前記オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物ア液0.6g、およびメチルエチルケトン5g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層塗布液B(実施例29~35、実施例37の低屈折率層塗布液)を調製した。

【0159】

(低屈折率層塗布液Cの調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマーJN7228(商品名、固形分濃度6%、MEK溶液、JSR(株)製)13g、コロイダルシリカ分散液MEK-ST-L(商品名、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)1.3g、前記オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物ア液0.6g、およびメチルエチルケトン5g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層塗布液C(実施例36の低屈折率層塗布液)を調製した。

【0160】

(低屈折率層塗布液Dの調製)

屈折率1.44の熱架橋性含フッ素ポリマー(固形分濃度6%、MEK溶液)13g、コロイダルシリカ分散液(平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)1.3g、前記オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物イ液0.6g、およびメチルエチルケトン5g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層塗布液Dを調製した。

【0161】

(低屈折率層塗布液Eの調製)

屈折率1.44の熱架橋性含フッ素ポリマー(固形分濃度6%、MEK溶液)13g、コロイダルシリカ分散液(平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)1.3g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103、信越化学工業(株)製)0.6g、およびメチルエチルケトン5g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層塗布液Eを調製した。

【0162】

(帯電防止層塗布液の調製)

帯電防止層の材料はC-4456S-7(商品名、ATO含有導電インキ、ATOの平均粒径300~400nm、固形分濃度45% 日本ペルノックス製)2.0g、およびメチルイソブチルケトン2.84g、シクロヘキサノン1.22gを添加、攪拌の後、孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、帯電防止層塗布液Iを調製した。

【0163】

[実施例1]

(1) 防眩層の塗設

80 μ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TD80U:商品名、富士写真フイルム(株)製)をロール形態で巻き出して、前記工程で調製した防眩層塗布液Iを、乾燥膜厚が7 μ mになるように塗布し、110℃で1分間溶剤乾燥の後、さらに窒素パージ

下（酸素濃度 200 ppm 以下）で、紫外線を 55 mJ 照射して、光硬化させ、防眩層を形成し、巻き取った。

【0164】

（2）低屈折率層の塗設

前記防眩層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層塗布液 A を乾燥膜厚が 100 nm になるように塗布し、120℃で70秒乾燥の後、更に110℃で10分乾燥し、熱硬化させてから、窒素パージ下（酸素濃度 100 ppm 以下）で、紫外線を 120 mJ 照射して、光硬化させ、低屈折率層が塗設された反射防止フィルムを形成し、巻き取った。

【0165】

（3）反射防止フィルムの鹼化処理

反射防止フィルム製膜後、以下の処理を行った。1. 5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、55℃に保温した。0.005 mol/L の希硫酸水溶液を調製し、35℃に保温した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した。その後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し、希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に120℃で十分に乾燥させた。

【0166】

このようにして、実施例 1 の鹼化処理済み反射防止フィルムを作製した。これを試料 1 とした。

【0167】

（反射防止フィルムの評価）

得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。結果を前記表 4 に示した。

【0168】

（1）外観面状評価

反射防止フィルムを、1）三波長蛍光灯下での透過面状検査、ならびに、2）反射防止フィルム面と反対側に油性黒インキを塗り、三波長蛍光下での反射面状検査を行って、面状の均一性（流動ムラ、乾燥ムラ、塗布スジムラなどが無いこと）を詳細に評価した。

0：面状劣悪

1～2：目標未達

3：許容

4～5：かなり良好～極めて良好

【0169】

（2）平均積分反射率

反射防止フィルムをクロスニコルの偏光板に張り合わせた後、分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780 nm の波長領域において、入射角 5° における分光反射率を測定した。結果には 450～650 nm の積分球平均反射率を用いた。低屈折率層の屈折率により、積分反射率は上下するが、同じ低屈折率層処方の場合は、下層の防眩層との親和性が悪いと、微視的な膜厚ムラが生じて、結果、積分反射率が上昇する。

【0170】

（3）スチールウール耐擦傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストを行った。

【0171】

評価環境条件：25℃、60% RH

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1 cm×1 cm）にスチールウール（日本スチールウール（株）製、グレード No. 0000）を巻いて、動かないようバンド固定した。

【0172】

移動距離（片道）：13 cm、

こすり速度：13 cm/秒、

荷重: 500 g/cm^2 、
先端部接触面積: $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 、
こすり回数: 10 往復。

【0173】

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、次の 7 段階の基準で評価した。

- 0: 耐擦傷性低い
- 1~2: 目標未達
- 3: 許容
- 4~5: 良好
- 6~7: かなり良好~極めて良好

【0174】

[実施例 2~36]

各実施例の試料 2~36、各比較例の試料 1~7 は、防眩層塗布液と低屈折率層塗布液を表 4~6 に記載のようにした以外は、前記実施例試料 1 と全く同じにして作製した。

【0175】

[実施例 37]

実施例試料 37 は、トリアセチルセルロースフィルム上に、帯電防止層 (AS 層) を下記条件にて塗設し、その上に、前記実施例 29 の試料と同条件にて、防眩層塗布液 40 を塗設し、その上に、前記実施例 29 の試料と同条件にて、低屈折率層塗布液 B を塗設した。

【0176】

(帯電防止層付き反射防止フィルムの作製)

帯電防止層塗布液をトリアセチルセルロース上に膜厚 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ となるようにコーティングし、 70°C で 1 分間乾燥後、窒素パージ下で UV (紫外) 光 54 mJ を照射してハーフキュアした。次に、帯電防止層の上に防眩層塗布液 40 を膜厚 $7\text{ }\mu\text{m}$ となるようにコーティングし、 110°C で 20 秒、 50°C で 20 秒乾燥後、窒素パージ下で UV 光 55 mJ を照射してハーフキュアした。防眩層塗布液 40 は、防眩層塗布液 1 に通電粒子のブライト GNR 4.6-EH (商品名、金-ニッケルコート樹脂ビーズ: 日本化学工業製) を防眩層の全体量の 0.1% 添加したものをを用いた。更に、この防眩層の上に、低屈折率層塗布液 B を用いて、前記の低屈折率層の塗設と同様にして低屈折率層を作製した。

【0177】

(実施例、比較例の結果のまとめ)

上記表 4~6 に示した結果をまとめると以下の通りであった。

【0178】

1) 各実施例のレベリング剤は、外観面状と諸性能 (耐擦傷性、積分反射率) において、各比較例に比べて非常に優れ、外観面状と諸性能 (耐擦傷性、積分反射率) を両立させるものであった。

【0179】

2) 実施例 1、10、11 のレベリング剤は、少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリル酸系の繰返し単位、および少なくとも 1 種のボルナン環を有する (メタ) アクリル酸系の繰返し単位、に加え、ポリエチレンオキシド基又はポリプロピレンオキシド基を有する (メタ) アクリル酸系の繰返し単位、を含む共重合体からなるレベリング剤であり、特に前記 1) の効果が優れていた。

【0180】

3) 各実施例によれば、レベリング剤の分子量は、より好ましくは $3000 \sim 13000$ であることが分かる。

【0181】

4) 実施例 24~28 によれば、レベリング剤使用時には、塗布溶剤にトルエンを用いることが望ましいことが分かる。

【0182】

5) 実施例17と他の実施例との比較によれば、防眩層にオルガノシラン化合物(加水分解物、部分縮合物)を使用すると、外観面状を良好なまま、更に耐擦傷性のレベルアップが図れることが分かる。

【0183】

6) 実施例29~37と他の実施例との比較によれば、レベリング剤を使用する際、低屈折率層にも、オルガノシラン化合物(加水分解物、部分縮合物)を使用すると、外観面状を良好なまま、更にいっそうの耐擦傷性のレベルアップが図れることが分かる。

【0184】

7) 実施例37によれば、帯電防止層を付与することにより、表面抵抗が 1×10^{14} (Ω/\square)以上から 2×10^8 (Ω/\square)に低減し、埃付着性が非常に良好な、帯電防止層付き反射防止フィルムが得られた。

【産業上の利用可能性】

【0185】

本発明の防眩フィルムおよび反射防止フィルムは、外観面状と諸性能(耐擦傷性、積分反射率)を両立させる、防眩フィルム、反射防止フィルムとして、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムはトリアセチルセルロースフィルムを有しているので、トリアセチルセルロースフィルム側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。

【0186】

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック(TN)、スーパーツイステッドネマチック(STN)、バーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オプティカリーコンペンセイテッドベンドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0187】

【図1】本発明の反射防止フィルムの層構成の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の帯電防止層付き反射防止フィルムの層構成の一例を示す断面図である。

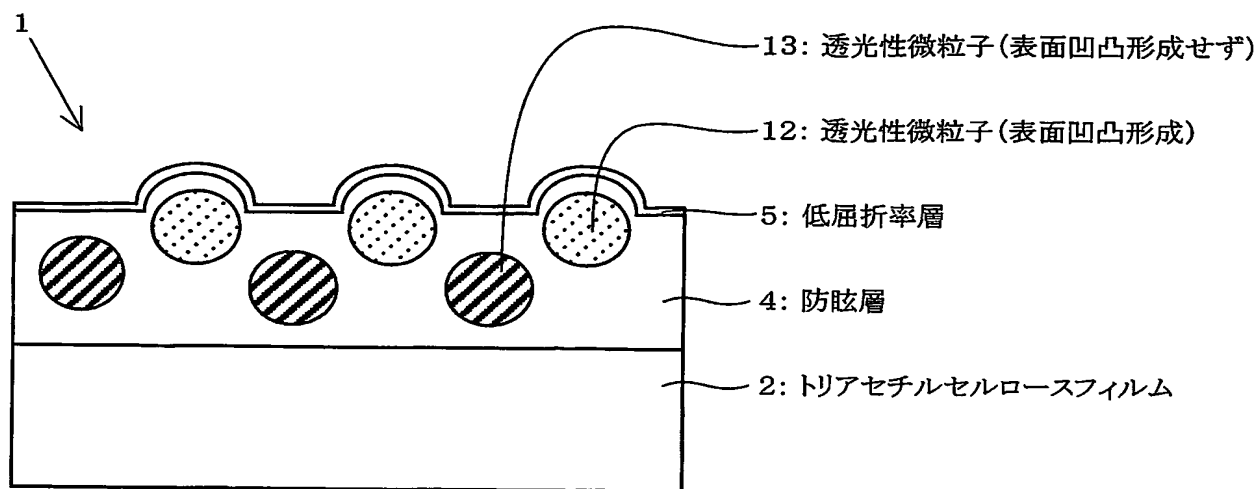
【符号の説明】

【0188】

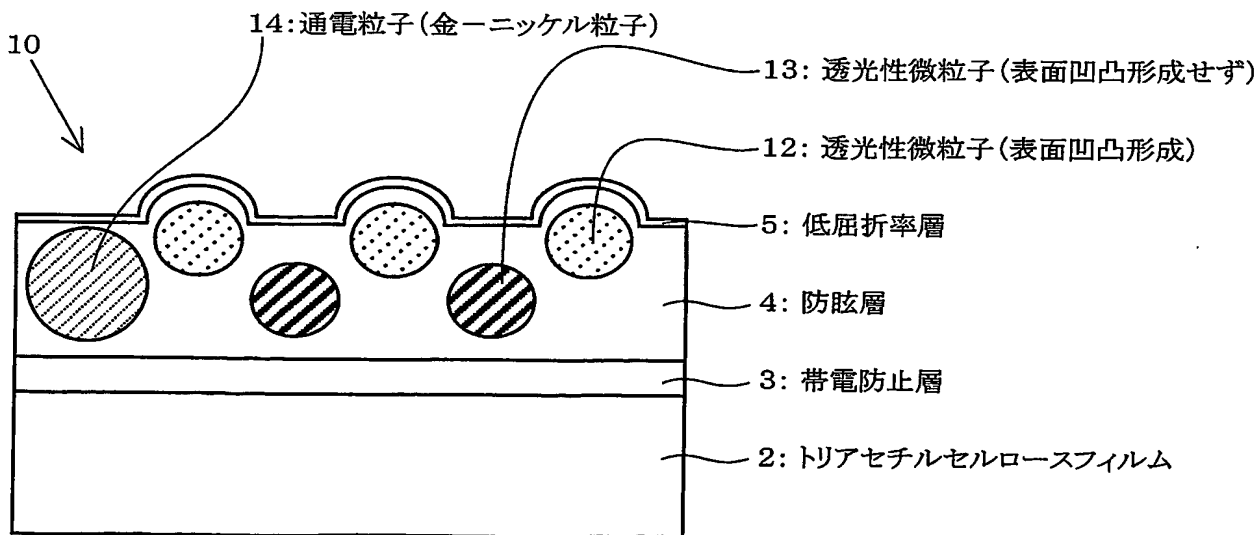
- 1、10 反射防止フィルム
- 2 トリアセチルセルロースフィルム
- 3 帯電防止層
- 4 防眩層
- 5 低屈折率層
- 12 表面に凹凸を形成した透光性微粒子
- 13 表面に凹凸を形成しない透光性微粒子
- 14 通電粒子(金-ニッケル粒子)

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 十分な耐擦傷性を持ちながら、大面積化かつ均一性状、低価格化の市場要求に対応できる、高速塗布適性のある防眩フィルムまたは反射防止フィルム、および、これらを用いた偏光板やディスプレイ装置を提供する。

【解決手段】 トリアセチルセルロースフィルム上に、アクリル系樹脂からなる透光性樹脂、プラスチック製透光性微粒子、及び少なくとも1種の炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位、および少なくとも1種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤を含む防眩層を積層して防眩フィルムを構成する。反射防止フィルムは、該防眩フィルム上に、低屈折率層を設けて構成する。

【選択図】 なし

特願 2003-347218

ページ: 1

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏名

大日本印刷株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 4 7 2 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015107

International filing date: 06 October 2004 (06.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-347218
Filing date: 06 October 2003 (06.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse